

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130026

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.

C01G 49/14  
C02F 1/64  
C23G 1/36

(21)Application number : 08-282365

(71)Applicant : NITTETSU MINING CO LTD

(22)Date of filing : 24.10.1996

(72)Inventor : YATOMI NOBUYOSHI  
ORIGASA MINORU  
MIKAMI YASUYA

(54) TREATMENT OF WASTE HYDROCHLORIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a modified sulfuric acid-substituting and concentrating method for recovering hydrochloric acid from a waste hydrochloric acid, for example, discharged from a steel pickling process and containing iron, and converting a by-product containing iron content to a useful product.

SOLUTION: Sulfuric acid is mixed with the waste hydrochloric acid solution containing  $\geq 50\text{g/L}$  iron so that the molar ratio  $\text{SO}_4/\text{Fe}$  becomes  $\geq 3$  to  $\leq 10$  and the concentration of free sulfuric acid becomes 25-50wt.% and a steam containing hydrogen chloride gas is recovered from the resultant mixed solution. The deposited ferrous sulfate is separated from a mother liqueur and, dissolved in a sulfuric acid aq. solution in an ion conc. ratio of  $1 < \text{sulfate ion/bivalent iron ion} < 1.5$  and the resultant prepared solution is oxidized by heating to produce a poly iron sulfate solution.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

*Having translated  
2/14/03*

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) Mix a sulfuric acid to the waste solution of hydrochloric acid containing 50 g/l. [ more than ] iron. While collecting the steams which contain hydrogen chloride gas from the mixed liquor from which the  $\text{SO}_4/\text{Fe}$  mole ratio in the mixed liquor concerned adjusted so that or more 3 10 or less and isolation sulfuric-acid concentration might become 25 - 50wt%, and it was (2) Obtained the ferrous sulfate which deposits is separated from a mother liquor, and the ferrous sulfate which carried out (3) deposits is set to  $1 < \text{sulfate ion} / \text{divalent iron} < 1.5$  -- as -- sulfuric-acid solution -- melting -- (4) -- the art of the waste hydrochloric acid characterized by carrying out heating oxidization of the manufacture solution concerned, and manufacturing the poly iron-sulfate solution

[Claim 2] The art of the waste hydrochloric acid according to claim 1 to which the ferrous-sulfate crystal obtained at the 2nd process of the above is characterized by being prepared as a slurry of  $1 < \text{sulfate ion} / \text{divalent iron} < 1.5$ .

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention can use the iron in a waste hydrochloric acid effectively while it relates to the method of processing the waste hydrochloric acid containing iron and reproduces and reuses a hydrochloric acid. this invention can be applied to processing of the waste hydrochloric acid discharged in the pickling process of for example, steel industry.

[0002]

[Description of the Prior Art] About the waste hydrochloric acid discharged from a steel-related pickling process, various deployments are considered from the former. For example, after chloric-acid-izing (1) ferric chloride, it is referred to as  $\text{FeCl}_3$ , and it is a flocculant. Use, or make (2) waste hydrochloric acid into the shape of a spray, supply a pyrolysis furnace, and ferric chloride is decomposed into an iron oxide. The generated hydrochloric acid gas is contacted in water, it collects as a hydrochloric acid or vacuum distillation of the (3) waste hydrochloric acid is carried out. collect a hydrochloric acid and  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , or (4) Combining the vacuum distillation method and the crystal calcining method, after collecting a hydrochloric acid and red ocher, or adding a sulfuric acid to (5) waste hydrochloric acid, carrying out double decomposition to an iron sulfate and a hydrochloric acid and condensing, collecting hydrochloric acids and iron sulfates concerned is performed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the use as a flocculant of the above (1) is considered that that pH fall is large and there is a corrosive problem to a use device compared with other flocculants and  $\text{FeCl}_3$  cause [ of dioxin ] generating, recently, it is being kept at arm's length.

[0004] Moreover, the deployment to the extent that processing temperature is very an elevated temperature, and the pyrolysis furnace method of the above (2) has the problem condensed during a crystal of the impure part in a waste hydrochloric acid still like the vacuum distillation method of (3), the vacuum distillation method of (4), and the combination method of a crystal calcining method and can satisfy it enough has not become.

[0005] The iron sulfate obtained although a hydrochloric acid is comparatively recoverable at low temperature, and it is expected as an art of a waste hydrochloric acid, since the recovery of an iron sulfate is also good is one hydrate, in order for the attached groundwater which contained the sulfuric acid in the monohydrate concerned to stick in large quantities, it is necessary to dissolve an iron sulfate again and to cool at low temperature, and the method of sulfuric-acid replacing / condensing (5) needs to carry out crystallization of the iron-sulfate 7 hydrate, and needs to raise added value.

[0006] Thus, especially the conventional approach cannot say it as sufficient thing in respect of a deployment of the by-product after collecting hydrochloric acids. Then, this invention makes it a technical problem to offer the method of improvement sulfuric-acid replacing / condensing which makes the by-product containing iron the high product of availability while collecting hydrochloric acids from the waste hydrochloric acid containing the iron discharged from a steel pickling process in view of many above-mentioned problems.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention persons mix a sulfuric acid to the waste solution of hydrochloric acid which contains the iron beyond (1) 50g/l. for this technical problem. While collecting the steams which contain hydrogen chloride gas from the mixed liquor from which the  $\text{SO}_4/\text{Fe}$  mole ratio in the mixed liquor concerned adjusted so that or more 3 10 or less and isolation sulfuric-acid concentration might become 25 - 50wt%, and it was (2) Obtained the ferrous sulfate which deposits is separated from a mother liquor, and the ferrous sulfate which carried out (3) deposits is set to  $1 < \text{sulfate ion} / \text{divalent iron} < 1.5$  -- as -- sulfuric-acid solution -- melting -- (4) -- it solved by

carrying out heating oxidization of the manufacture solution concerned, and manufacturing the poly iron-sulfate solution

[0008]

[Embodiments of the Invention] As the 1st process, to the waste hydrochloric acid containing iron, addition mixture of the sulfuric acid is carried out in a reactor so that  $\text{SO}_4/\text{Fe}$  may become below a 10 time mol more than a 3 time mol. A mole ratio serves as mixed crystal which the amount of ferric chloride blends at the crystal from which it is obtained by the reaction, and is not desirable in respect of a deployment at less than three. Moreover, if a mole ratio exceeds 10, the crystal obtained turns into a sulfuric-acid acid crystal, a superfluous sulfuric acid will mix, and it is not desirable.

Furthermore, in the case of this sulfuric-acid addition, it adjusts so that the concentration of the isolation sulfuric acid of mixed liquor may become less than [ more than abbreviation 25wt%50wt% ]. If a sulfuric acid is added to this waste hydrochloric acid, the ferric chloride in this waste hydrochloric acid is replaced by the iron sulfate, and deposits as a crystal. In order that the iron-sulfate crystal which deposited may incorporate the moisture in a mother liquor as water of crystallization in that case, the isolation sulfuric-acid concentration in a mother liquor becomes high as compared with the time of addition. If the recovery of a hydrochloric acid is low and 50wt% is exceeded by less than [ 25wt% ] by the isolation sulfuric-acid concentration of the stage which adds and mixes a sulfuric acid as a result of considering change of this sulfuric-acid concentration, the crystal obtained turns into a sulfuric-acid acid crystal like a sulfuric acid and the problem of an iron mole ratio, a superfluous sulfuric acid will mix, and it is not desirable.

[0009] It cools by the capacitor etc. and the evaporation water containing the chlorine hydrogen gas generated as a result of sulfuric-acid addition is collected as the water of condensation. Namely, recovery of a hydrochloric acid is performed in this stage. While the mother liquor after separating a crystal by cooling a mixed-acid solution is returned to a reactor as a sulfuric acid for addition, the sulfuric acid of an amount consumed as a crystal is added. Recovery of a hydrochloric acid and an iron sulfate can be made to continuation-ize by making the waste hydrochloric acid containing iron add and react to this.

[0010] The crystal of the iron sulfate which deposited by cooling a mixed-acid solution is dissolved into sulfuric-acid solution so that the ratio of a sulfuric acid and iron may be set to  $1 < \text{SO}_4/\text{Fe} < 1.5$ . This is because the poly iron sulfate to which basic ferric sulfate entered between the molecules of ferric sulfate will be obtained if the mole ratio of a sulfuric acid to a ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ) is made less than into 0.5 and it oxidizes, while ferric sulfate will generate, if a sulfuric acid 0.5 mols or more exists to a ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ) in a ferrous-sulfate solution.

[0011] Since the iron-sulfate monohydrate which deposited by cooling a mixed-acid solution is accompanied by part for a sulfuric acid as adhesion liquid, it can use a part for this sulfuric acid for manufacture of the poly iron-sulfate solution. The oxidization process of the following process can be performed only by dissolving the crystal concerned in water by controlling the ratio of a sulfuric acid and iron within the limits of  $1 < \text{SO}_4/\text{Fe} < 1.5$  for the amount for the sulfuric acid which accompanies the crystal concerned to this adhesion liquid at the process separated from a mother liquor especially.

[0012] Heating the iron-sulfate solution adjusted as mentioned above at 60-70 degrees C, an oxidizer is added and the poly iron-sulfate solution is obtained by making it react for several hours. In short by this invention, the problem of the superfluous sulfuric acid which is generated at the time of hydrochloric-acid recovery, and is contained as attached groundwater of an iron-sulfate monohydrate is solvable by using the by-product obtained as the poly iron-sulfate solution.

[0013]

[Example]

Example 1650kg of concentrated sulfuric acids was made to add and react to 12 \*\*\*\* of 184g/l., and 1000l. of iron content waste solution of hydrochloric acid of 282g/l. of chloride ions. The crystal which deposited after cooling the reaction solution concerned at 5 degrees C was separated, and 820kg ( $\text{Fe} 21.7\%$ ,  $\text{Cl} < 0.1\%$ , and  $\text{SO}_4 53.0\%$ ) of crystals of an iron sulfate was obtained. The amount of filtrate became 1314l. Composition of the filtrate concerned was 4.6g [l. ] divalent iron, a 22.6g [l. ] chloride ion, and a 877g [l. ] sulfate ion.

[0014] Under the present circumstances, 259kg hydrochloric acids were collected by leading the evaporation water containing the hydrogen chloride gas which occurs from a solution to a capacitor, and cooling. 1112l. of the poly iron-sulfate solutions was obtained by adding a sodium nitrite as an oxidizer, oxidizing to trivalent iron and keeping divalent iron warm to the temperature concerned for 3 hours, heating at 60-70 degrees C, after melting the crystal of the above-mentioned iron sulfate which deposited in the dilute-sulfuric-acid solution and adjusting to 160g [l. ] divalent iron, a sulfate ion / divalent iron  $< 1.5$ , and 1000l.

[0015] Example 1300l. of filtrate and 580kg of concentrated sulfuric acids which become 22 \*\*\*\* of 184g/l. and 1000l.

of iron content waste solution of hydrochloric acid of 282g/l. of chloride ions from composition of 4.6g [l. ] divalent iron, a 22.9g [l. ] chloride ion, and 787g/l. of sulfate ions were added, and it condensed until volume became 1800l. The crystal which deposited after cooling the concentration liquid concerned at 5 degrees C was separated, and 848kg (Fe21.9%, Cl<0.1%, and SO449.0%) of crystals of an iron sulfate was obtained. The amount of filtrate became 1300l. Composition of the filtrate concerned was 3.2g [l. ] divalent iron, a 20.0g [l. ] chloride ion, and a 985g [l. ] sulfate ion.

[0016] Under the present circumstances, 293kg hydrochloric acids were collected by leading the evaporation water containing the hydrogen chloride gas which occurs from a solution to a capacitor, and cooling. 1160l. of the poly iron-sulfate solutions was obtained by adding a sodium nitrite as an oxidizer, oxidizing to trivalent iron and keeping divalent iron warm to the temperature concerned for 3 hours, heating at 60-70 degrees C, after melting the crystal of the above-mentioned iron sulfate which deposited in the dilute-sulfuric-acid solution and adjusting to 160g [l. ] divalent iron, a sulfate ion / divalent iron <1.5, and 1160l.

[0017] Example The concentrated sulfuric acid was added to 32 \*\*\*\* of 184g/l., and 1l. of iron content waste solution of hydrochloric acid of 282g/l. of chloride ions in the range of a mol one to 5 times to content iron quantity, and the crystal which cooled and deposited at 5 degrees C was separated into it from filtrate. The recovery of the hydrochloric acid at this time and composition of a crystal are shown in Table 1.

[0018]

[Table 1]

硫酸 添加量 (対象モル比)	硫酸添加後の 遊離硫酸濃度 (wt %)	結晶分離後の 遊離硫酸濃度 (wt %)	塩酸 回収率 (%)	析出結晶の組成 (wt %)			結晶の F-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> FeSO <sub>4</sub> モル比
				FeCl <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	F-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
3	27.8	40.5	81	9.83	48.9	11.8	0.38
4	36.6	46.9	87	8.37	51.7	12.6	0.38
4.5	40.2	48.6	92	1.61	57.1	13.1	0.36
5	43.4	53.5	94	0.11	58.9	17.1	0.45
1.5	8.8	7.8	59	62.6	0.63	2.65	6.5
2	16.2	28.8	72	37.0	24.2	4.49	0.29
2.7	24.7	37.0	73	22.3	38.5	11.9	0.49

[0019]

[Effect of the Invention] Since the effective art of a \*\*\*\* abraum-salt acid solution is reclaimed and the solution of hydrochloric acid can also be further collected while a cheap manufacture raw material is securable, since a \*\*\*\* abraum-salt acid solution is used as the manufacture raw material of the poly iron sulfate which is a highly efficient condensation deodorization agent like the above according to this invention, waste fluid will not exist at all.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130026

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 G 49/14

C 0 1 G 49/14

C 0 2 F 1/64

C 0 2 F 1/64

Z

C 2 3 G 1/36

C 2 3 G 1/36

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-282365

(22) 出願日 平成 8 年(1996)10月24日

(71) 出願人 000227250

日鉄鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 3 番 2 号

(72) 発明者 彌富 信義

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下 2 - 1

日鉄鉱業株式会社内

(72) 発明者 折笠 実

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下 2 - 1

日鉄鉱業株式会社内

(72) 発明者 三上 八州家

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下 2 - 1

日鉄鉱業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 伊藤 武久 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 廃塩酸の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 例えば鉄鋼酸洗工程から排出される鉄を含んだ廃塩酸から、塩酸を回収するとともに、鉄分を含んだ副産物を利用性の高い生成物とする改良硫酸置換・濃縮法を提供する。

【解決手段】 (1) 50 g / リットル以上の鉄を含有する廃塩酸溶液に硫酸を混合して、当該混合液中の  $\text{SO}_4 / \text{Fe}$  モル比が 3 以上 10 以下、且つ遊離硫酸濃度が 25 ~ 50 wt % になるように調整し、(2) 得られた混合液から塩化水素ガスを含む蒸気を回収するとともに、析出する硫酸第 1 鉄を母液から分離し、(3) 析出した硫酸第 1 鉄を 1 < 硫酸イオン / 2 価鉄 < 1.5 になるように硫酸水溶液に溶かし、(4) 当該調製溶液を加熱酸化してポリ硫酸鉄溶液を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 50g/リットル以上の鉄を含有する廃塩酸溶液に硫酸を混合して、当該混合液中の $\text{SO}_4/\text{Fe}$ モル比が3以上10以下、且つ遊離硫酸濃度が25～50wt%になるように調整し、(2)得られた混合液から塩化水素ガスを含む蒸気を回収するとともに、析出する硫酸第1鉄を母液から分離し、(3)析出した硫酸第1鉄を $1<\text{硫酸イオン}/2\text{価鉄}<1.5$ になるように硫酸水溶液に溶かし、(4)当該調製溶液を加熱酸化してポリ硫酸鉄溶液を製造することを特徴とする廃塩酸の処理方法。

【請求項2】 上記第2工程で得られる硫酸第1鉄結晶が、 $1<\text{硫酸イオン}/2\text{価鉄}<1.5$ のスラリーとして調製されることを特徴とする請求項1に記載の廃塩酸の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉄を含む廃塩酸を処理する方法に関するもので、塩酸を再生・再利用するとともに、廃塩酸中の鉄分を有効利用できるものである。本発明は、例えば鉄鋼工業の酸洗工程において排出される廃塩酸の処理に適用することが可能である。

## 【0002】

【従来の技術】鉄鋼関連の酸洗工程より排出される廃塩酸については、従来から種々の有効利用が検討されている。例えば、(1)塩化鉄を塩素酸化した後に $\text{FeCl}_3$ とし、凝集剤として利用したり、(2)廃塩酸を粉霧状にして熱分解炉に供給し、塩化鉄を酸化鉄に分解し、発生した塩酸ガスを水と接触させて塩酸として回収したり、(3)廃塩酸を真空蒸留して塩酸と $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を回収したり、(4)真空蒸留法と結晶ばい焼法とを組み合わせて、塩酸とベンガラを回収したり、(5)廃塩酸に硫酸を添加して硫酸鉄と塩酸に複分解し、濃縮した後に当該塩酸と硫酸鉄を回収することが行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記(1)の凝集剤としての利用は、他の凝集剤に比べてpH低下が大きく使用機器への腐食性の問題があることや $\text{FeCl}_3$ がダイオキシンの発生原因になると考えられることから、最近では敬遠されつつある。

【0004】また上記(2)の熱分解炉法は、処理温度が非常に高温であって、更には(3)の真空蒸留法や(4)の真空蒸留法と結晶ばい焼法の組み合わせ法と同様に、廃塩酸中の不純分が結晶中に濃縮される問題を抱えていて、十分満足できるほどの有効利用とはなっていない。

【0005】(5)の硫酸置換・濃縮法は、塩酸の回収を比較的低温で行うことができ、硫酸鉄の回収率も良好なので、廃塩酸の処理方法として期待されているが、得

られる硫酸鉄が1水和物であり、当該一水塩に硫酸を含んだ付着水が大量につくために、硫酸鉄を再度溶解して、低温に冷却して硫酸鉄7水和物を晶析させて、付加価値を高める必要がある。

【0006】このように、従来の処理法は、特に塩酸を回収した後の副産物の有効利用の点で十分なものとはいえない。そこで本発明は、上記の諸問題に鑑み、例えば鉄鋼酸洗工程から排出される鉄を含んだ廃塩酸から、塩酸を回収するとともに、鉄分を含んだ副産物を利用性の高い生成物とする改良硫酸置換・濃縮法を提供することを課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、この課題を(1)50g/リットル以上の鉄を含有する廃塩酸溶液に硫酸を混合して、当該混合液中の $\text{SO}_4/\text{Fe}$ モル比が3以上10以下、且つ遊離硫酸濃度が25～50wt%になるように調整し、(2)得られた混合液から塩化水素ガスを含む蒸気を回収するとともに、析出する硫酸第1鉄を母液から分離し、(3)析出した硫酸第1鉄を $1<\text{硫酸イオン}/2\text{価鉄}<1.5$ になるように硫酸水溶液に溶かし、(4)当該調製溶液を加熱酸化してポリ硫酸鉄溶液を製造することによって解決した。

## 【0008】

【発明の実施の形態】第1工程として、反応器中で、鉄を含有する廃塩酸に対して硫酸を、 $\text{SO}_4/\text{Fe}$ が3倍モル以上10倍モル以下になるように、添加混合する。モル比が3未満では反応によって得られる結晶に塩化鉄が多く混じる混晶となり、有効利用の点で好ましくない。またモル比が10を越えると、得られる結晶が硫酸酸性結晶となり、過剰な硫酸が混入することとなり、好ましくない。更にこの硫酸添加の際、混合液の遊離硫酸の濃度が約25wt%以上50wt%以下になるように調整する。該廃塩酸に硫酸を添加すると、該廃塩酸中の塩化鉄は硫酸鉄に置換され、結晶として析出する。その際、析出した硫酸鉄結晶が結晶水として母液中の水分を取り込むため、母液中の遊離硫酸濃度は添加時と比較して高くなる。この硫酸濃度の変化を検討した結果、硫酸を添加・混合する段階の遊離硫酸濃度では25wt%未満では塩酸の回収率が低く、50wt%を越えると、得られる結晶が、硫酸と鉄のモル比の問題と同様に、硫酸酸性結晶となり、過剰な硫酸が混入することとなり、好ましくない。

【0009】硫酸添加の結果発生する塩素水素ガスを含んだ蒸発水を、コンデンサ等により冷却して、凝縮水として回収する。即ち、この段階で塩酸の回収が行われる。混酸溶液を冷却することによって結晶を分離した後の母液は、添加用硫酸として反応器に戻されるとともに、結晶として消費された量の硫酸が添加される。これに鉄を含有する廃塩酸を添加して反応させることで、塩酸と硫酸鉄の回収を連続化させることができる。



【0010】混酸溶液を冷却することで析出した硫酸鉄の結晶は、硫酸と鉄分の比が $1 < \text{SO}_4 / \text{Fe} < 1.5$ になるように、硫酸水溶液中に溶解される。これは、硫酸第1鉄溶液中に硫酸第1鉄( $\text{FeSO}_4$ )に対して0.5モル以上の硫酸が存在すると、硫酸第2鉄が生成してしまう一方、硫酸第1鉄( $\text{FeSO}_4$ )に対する硫酸のモル比を0.5未満にして酸化すると、塩基性硫酸第2鉄が硫酸第2鉄の分子間に入り込んだポリ硫酸鉄が得られるからである。

【0011】混酸溶液を冷却することで析出した硫酸鉄一水塩は付着液として硫酸分を伴うため、この硫酸分をポリ硫酸鉄溶液の製造に利用することができる。特に、当該結晶を母液から分離する工程で、この付着液に随伴する硫酸分の量を、硫酸と鉄分の比を $1 < \text{SO}_4 / \text{Fe} < 1.5$ の範囲内で制御することで、当該結晶を水に溶解するだけで、次工程の酸化工程を行うことができる。

【0012】以上のように調整された硫酸鉄溶液を60～70℃で加熱しながら、酸化剤を添加し、数時間反応させることでポリ硫酸鉄溶液を得る。要するに本発明では、得られる副産物をポリ硫酸鉄溶液とすることによって、塩酸回収時に発生し硫酸鉄一水塩の付着水として含まれる過剰な硫酸の問題を解決できたものである。

【0013】

【実施例】

実施例 1

2価鉄184 g/リットル、塩素イオン282 g/リットルの鉄含有廃塩酸溶液1000リットルに濃硫酸1650 kgを添加し、反応せしめた。当該反応溶液を5℃に冷却した後に析出した結晶を分離し、硫酸鉄の結晶820 kg( $\text{Fe}$  21.7%、 $\text{Cl}$  < 0.1%、 $\text{SO}_4$  53.0%)を得た。母液量は1314リットルになった。当該母液の組成は、2価鉄4.6 g/リットル、塩素イオン22.6 g/リットル、硫酸イオン877 g/リットルであった。

【0014】この際、溶液から発生する塩化水素ガスを含んだ蒸発水をコンデンサに導き冷却することで、259 kgの塩酸を回収した。析出した上記硫酸鉄の結晶を

希硫酸溶液に溶かして、2価鉄160 g/リットル、硫酸イオン/2価鉄<1.5、1000リットルに調整した上で、60～70℃で加熱しながら、酸化剤として亜硝酸ナトリウムを加えて2価鉄を3価鉄に酸化し、3時間当該温度に保温することで、ポリ硫酸鉄溶液1112リットルを得た。

【0015】実施例 2

2価鉄184 g/リットル、塩素イオン282 g/リットルの鉄含有廃塩酸溶液1000リットルに、2価鉄4.6 g/リットル、塩素イオン22.9 g/リットル、硫酸イオン787 g/リットルの組成からなる母液1300リットルと濃硫酸580 kgを加え、液量が1800リットルになるまで濃縮した。当該濃縮液を5℃に冷却した後に析出した結晶を分離し、硫酸鉄の結晶848 kg( $\text{Fe}$  21.9%、 $\text{Cl}$  < 0.1%、 $\text{SO}_4$  49.0%)を得た。母液量は1300リットルになった。当該母液の組成は、2価鉄3.2 g/リットル、塩素イオン20.0 g/リットル、硫酸イオン985 g/リットルであった。

【0016】この際、溶液から発生する塩化水素ガスを含んだ蒸発水をコンデンサに導き冷却することで、293 kgの塩酸を回収した。析出した上記硫酸鉄の結晶を希硫酸溶液に溶かして、2価鉄160 g/リットル、硫酸イオン/2価鉄<1.5、1160リットルに調整した上で、60～70℃で加熱しながら、酸化剤として亜硝酸ナトリウムを加えて2価鉄を3価鉄に酸化し、3時間当該温度に保温することで、ポリ硫酸鉄溶液1160リットルを得た。

【0017】実施例 3

2価鉄184 g/リットル、塩素イオン282 g/リットルの鉄含有廃塩酸溶液1リットルに、濃硫酸を含有鉄量に対して1～5倍モルの範囲で添加し、5℃に冷却し、析出した結晶を母液から分離した。このときの塩酸の回収率と結晶の組成を表1に示す。

【0018】

【表1】

硫酸 添加量 (対鉄モル比)	硫酸添加後の 遊離硫酸濃度 (wt%)	結晶分離後の 遊離硫酸濃度 (wt%)	塩酸 回収率 (%)	析出結晶の組成 (wt%)			結晶の F-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> FeSO <sub>4</sub> モル比
				FeCl <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	F-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
3	27.8	40.5	81	9.83	48.9	11.8	0.38
4	36.6	46.9	87	8.37	51.7	12.6	0.38
4.5	40.2	48.6	92	1.61	57.1	13.1	0.36
5	43.4	53.5	94	0.11	58.9	17.1	0.45
1.5	8.8	7.8	59	62.6	0.63	2.65	6.5
2	16.2	28.8	72	37.0	24.2	4.49	0.29
2.7	24.7	37.0	73	22.3	38.5	11.9	0.49

## 【0019】

【発明の効果】以上の如く、本発明によれば、鉄含廃塩酸溶液を高性能な凝集消臭剤であるポリ硫酸鉄の製造原料とするので、安価な製造原料を確保できるとともに、

鉄含廃塩酸溶液の有効な処理方法が開拓され、更に塩酸溶液も回収することができるので、廃液がまったく存在しないこととなる。